

**ЗАКОНОМЕРНОСТИ ИЗМЕНЕНИЯ АНТИКОРРОЗИОННОЙ АКТИВНОСТИ  
НИЗКО- И ВЫСОКОЩЕЛОЧНЫХ СУЛЬФОНАТНЫХ ПРИСАДОК  
ПОД ДЕЙСТВИЕМ УЛЬТРАЗВУКОВОЙ ОБРАБОТКИ  
В БАЗОВЫХ МАСЛАХ РАЗЛИЧНОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ**

**Г. АННАЕВ**

ORCID <https://orcid.org/0009-0002-9872-0788>

канд. техн. наук, доц. А.А. ЕРМАК

ORCID <https://orcid.org/0000-0003-4398-1796>

(Полоцкий государственный университет имени Евфросинии Полоцкой)

*Представлены результаты исследования влияния обработки ультразвуком кальциевых сульфонатных присадок на их антикоррозионную активность по отношению к поверхности низкоуглеродистой стали. Установлено, что ультразвуковая обработка сульфонатных присадок является эффективным способом повышения их антикоррозионной активности в растворах базовых масел. Зафиксирована закономерность изменения антикоррозионной активности и работы адгезии по отношению к поверхности низкоуглеродистой стали от величины удельной энергии, переданной образцу сульфонатной присадки ультразвуковыми волнами. Определена оптимальная удельная энергия ультразвуковых волн, при которой антикоррозионная активность сульфонатных присадок максимальна. Выявлена взаимосвязь антикоррозионной активности растворов сульфонатных присадок с величиной работы их адгезии к поверхности стальной пластинки. Уточнен механизм антикоррозионного действия сульфонатных присадок. Показано, что из-за неоднородности образующейся защитной пленки на поверхности стали антикоррозионные свойства высокощелочной сульфонатной присадки, содержащей значительное количество карбоната кальция как до, так и после обработки ультразвуком, хуже, чем у низкощелочной сульфонатной присадки.*

**Ключевые слова:** сульфонатные присадки, базовые масла, ультразвуковая обработка, работа адгезии, антикоррозионная активность.

**Введение.** Коррозионные процессы в металлах, используемых в узлах машин и механизмов, приводят к потере производительности и сокращению срока эксплуатации оборудования, что влечет значительные экономические потери. Одним из способов борьбы с коррозией является использование различных ингибиторов, чаще всего органических, которые посредством адсорбции на поверхностях металлов формируют защитные слои, препятствующие воздействию агрессивных сред [1–5].

Среди присадок, используемых при получении товарных смазочных масел и защитных составов, особое значение имеют маслорастворимые сульфонатные соединения, обладающие выраженными моющими, диспергирующими и антикоррозионными свойствами, а также способностью нейтрализовать продукты коррозии, образующиеся в процессе эксплуатации техники [6–11].

Кальциевые сульфонатные присадки относятся к анионным маслорастворимым поверхностно-активным веществам, содержащим в составе молекулы полярную сульфогруппу, связанную с гидрофобными углеводородными радикалами. Это обеспечивает хорошую адсорбцию сульфонатов на металлической поверхности и формирование устойчивых защитных покрытий. Механизм антикоррозионного действия таких присадок заключается в электростатическом и химическом взаимодействии сульфонатных анионов с поверхностью металла, что приводит к подавлению электрохимических реакций коррозии и снижению адсорбции агрессивных ионов [8; 9].

Важным фактором, влияющим на эффективность работы присадок в смазочных маслах, являются свойства базовых масел, используемых при получении смазок и защитных составов. Коррозионные свойства базовых масел зависят от содержания в них коррозионно-активных компонентов и склонности к окислению. В работе [12] проведена сравнительная оценка влияния сульфонатов кальция разной щелочности в базовых маслах различной природы на их термоокислительную стабильность. Однако данных о влиянии базовых масел на антикоррозионную активность сульфонатных присадок при проведении обзора научной литературы не выявлено.

Основным отличительным свойством кальциевых сульфонатных присадок является их щелочное число, величина которого зависит от содержания в присадке карбоната кальция. Повышение щелочного числа сульфонатных присадок достигается путем введения в раствор сульфонатов кальция в базовом масле оксида или гидроксида кальция с последующей их карбонатацией. С ростом щелочного числа происходит увеличение размеров частиц карбоната кальция. Так, в синтетических высокощелочных карбонатированных сульфонатных присадках образуются частицы карбоната кальция с диаметром до 36 нм, окруженные молекулами диалкилбензолсульфонатов кальция [13]. Эффективность защитного действия ингибирующих составов

сульфонатов кальция, полученных на основе диалкилбензолсульфокислот, снижается с увеличением их щелочного числа [6; 9]. В связи с этим поиск способов повышения антикоррозионной активности сульфонатных присадок является актуальной задачей.

Одним из способов повышения активности нефтяных дисперсных систем является использование кавитационных эффектов, возникающих при их ультразвуковой обработке (УЗО) [14–18]. Особенностью кавитации является то, что она может ускорять процессы диффузии. Это происходит потому, что ударная волна, возникающая при схлопывании кавитационных пузырьков, может диспергировать твердые материалы, обеспечивая их более равномерное распределение в дисперсионной среде. Кроме того, высокое давление и энергия, генерируемые ударной волной, могут привести к разрыву химических связей. Схлопывание кавитационных пузырьков также способствуют локальному нагреву жидкости и интенсификации процессов массопереноса [19–21].

В работе [22] установлено, что воздействие ультразвуковых колебаний на синтетическое моторное масло «ZIC X7 Diesel» 10W-40 приводит к снижению его коэффициента поверхностного натяжения и способствует повышению износостойкости пар трения. Результаты, полученные при изучении закономерностей изменения антикоррозионной активности растворов синтетических нейтральных сульфонатов в полиальфаолефиновом базовом масле (о-ПАО-6) в отношении стали марки Ст10, также свидетельствуют о положительном влиянии УЗО на антикоррозионные свойства сульфонатных присадок [23]. Кроме того, в данной работе была выявлена взаимосвязь между размерами агрегатов (мицелл) нейтральных сульфонатов кальция в растворе о-ПАО-6 и их антикоррозионной активностью.

Целью настоящей работы является изучение влияния УЗО низко- и высокощелочных кальциевых сульфонатных присадок, полученных на основе диалкилбензолсульфокислот, в растворах базовых масел различного происхождения, на их антикоррозионную активность, а также углубление понимания механизмов влияния ультразвука на коллоидную структуру и антикоррозионные свойства сульфонатных присадок.

**Исследовательская часть.** Объектами исследований были выбраны четыре образца базовых масел и две синтетические сульфонатные присадки. Свойства базовых масел приведены в таблице 1.

Таблица 1. – Свойства базовых масел

Показатель	Значение			
	SN-150	HC-4	VHVI-4	ПАО-6
Плотность при 15 °С, кг/м <sup>3</sup>	848,3	842,2	828,6	827,4
Вязкость кинематическая при 100 °С, мм <sup>2</sup> /с	4,9	4,3	4,4	5,9
Индекс вязкости	115	124	130	138
Содержание серы, мг/кг	243	34	4	0
Температура застывания, °С, не выше	-15	-15	-21	-57
Температура вспышки, определяемая в открытом тигле, °С	230	224	230	249
Потери от испарения методом Ноак, % масс.	15,2	16,4	13,8	5,8
Цвет, единицы ЦНТ	1,5	1,0	менее 0,5	менее 0,5
Показатель преломления $n_D^{20}$	1,4692	1,4667	1,4577	1,4564
Коэффициент поверхностного натяжения при 20 °С, мН/м	29,4	29,3	25,6	19,7
Массовая доля углерода (структурно-групповой состав):				
в ареновых кольцах	16,52	9,68	1,91	–
в циклоалканах	25,51	41,71	55,35	–
в алкильных заместителях	57,97	48,61	42,74	–
Содержание колец в средней молекуле:				
ареновых колец	0,41	0,23	0,04	–
циклоалкановых колец	0,68	1,05	1,36	–

Базовое масло SN-150 является смесью дистиллятных нефтяных масел, полученных путем вакуумной перегонки мазута, селективной очистки, сольвентной депарафинизации и доочистки отбеливающими глинами, с базовым маслом HC-4. По групповому составу масло SN-150 на 84,2% масс. состоит из парафино-нафтеновых углеводородов, на 14,4% масс. из ароматических углеводородов и на 1,4% масс. из смол.

Базовое масло HC-4 получено путем фракционирования и сольвентной депарафинизации остаточного продукта процесса гидрокрекинга вакуумных газойлей по технологии «Unicreking» (UOP) с последующей доочисткой отбеливающими глинами. По групповому составу масло HC-4 на 98,7% масс. состоит из парафино-нафтеновых углеводородов, на 1,1% масс. из ароматических углеводородов и на 0,2% масс. из смол.

Базовое масло VHVI-4 представляет собой продукт процесса гидроизомеризации остаточного продукта процесса гидрокрекинга вакуумных газойлей, совмещенного с процессом гидрофинишинга, направленного на глубокое гидрирование ароматических углеводородов.

Базовое масло ПАО-6 является синтетическим маслом, полученным путем полимеризации линейных альфа-олефинов. Отличительные особенности полиолефиновых масел: отсутствие ненасыщенных и ароматических углеводородов, соединений серы и других примесей, хорошие низкотемпературные свойства, высокие индекс вязкости и термоокислительная стабильность [24].

В качестве сульфонатных присадок в работе были использованы присадки, отличающиеся щелочным числом и содержанием кальция:

- низкощелочная сульфонатная присадка (СФ1) со щелочным числом 16 мг КОН/г и содержанием кальция 2,4% масс.;
- высокощелочная сульфонатная присадка (СФ2) со щелочным числом 405 мг КОН/г и содержанием кальция 15,1% масс.

Для изучения влияния ультразвуковой обработки сульфонатных присадок на их антикоррозионную активность в базовых маслах были приготовлены образцы путем механического перемешивания компонентов при температуре (50–60) °С в течение 1 ч. Содержание сульфонатной присадки во всех образцах равно 5% масс.

Обработка сульфонатных присадок ультразвуком проводилась при помощи ультразвукового диспергатора VCS-130 PB при температуре не выше 60 °С. Обрабатываемый образец присадки объемом 10 мл помещался в пробирку, которая опускалась в водяную баню с температурой не более 20 °С. В пробирку с образцом вводился зонд диспергатора и проводилась обработка образца ультразвуком с частотой 20 кГц. Диспергатор оснащен цифровым ваттметром, отображающим значение мощности, подаваемой на зонд, которая зависит от заданной амплитуды ультразвуковых волн. Удельная энергия, переданная образцу ультразвуковыми волнами, определялась путем деления переданной мощности на продолжительность обработки образца (определяется и отображается прибором) и на объем образца. Температура обрабатываемого образца контролировалась при помощи пирометра.

Антикоррозионная активность образцов определялась путем погружения стальных пластинок с нанесенным на их поверхность образцами в раствор электролита и выдерживания их при комнатной температуре (20±2) °С в течение 168 ч (ГОСТ 9.054-75, метод 4)<sup>1</sup>. Нанесение образцов проводилось путем полного погружения в них стальных пластинок на 5 мин с последующим выдерживанием пластинок в подвешенном состоянии на воздухе в течение 1 ч. Для проведения исследований были использованы предварительно отшлифованные пластинки из стали со следующим элементным составом (в % масс.): железо – 98,3; марганец – 0,6; хром – 0,232; кремний – 0,197; никель – 0,153; углерод – 0,145; медь – 0,110; молибден – 0,061; примеси других элементов – 0,202. Элементный состав стальной пластинки был определен при помощи оптико-эмиссионного спектрометра SPECTROPORT. Антикоррозионная (защитная) способность образцов оценивалась весовым методом по показателю коррозии  $K$ , определяемому путем деления изменения массы стальной пластинки за время испытания (г), на площадь поверхности пластинки (м<sup>2</sup>).

Результаты изучения влияния энергии УЗО сульфонатных присадок в базовых маслах на величину показателя коррозии стальных пластинок приведены на рисунках 1 и 2.

При погружении стальной пластинки в раствор сульфонатной присадки в базовом масле на ее поверхности образуется тонкая защитная пленка, препятствующая воздействию на металл различных негативных внешних воздействий, вызывающих коррозию. Эффективность защитного действия ингибирующего состава зависит в первую очередь от силы адсорбции ингибитора на поверхности металла [25; 26]. При этом эффективны лишь те ингибиторы коррозии, которые хорошо смачивают поверхность металла и слабо адсорбируются на границе «масло–вода» [27]. Также важным фактором, влияющим на защитное действие ингибирующего состава, является слой масла, который выступает в качестве дополнительной гидрофобной защитной пленки, покрывающей основную пленку ингибитора и создающей барьер как для диффузии ионов металла от его поверхности, так и для диффузии коррозионных агентов или воды к поверхности металла [28].

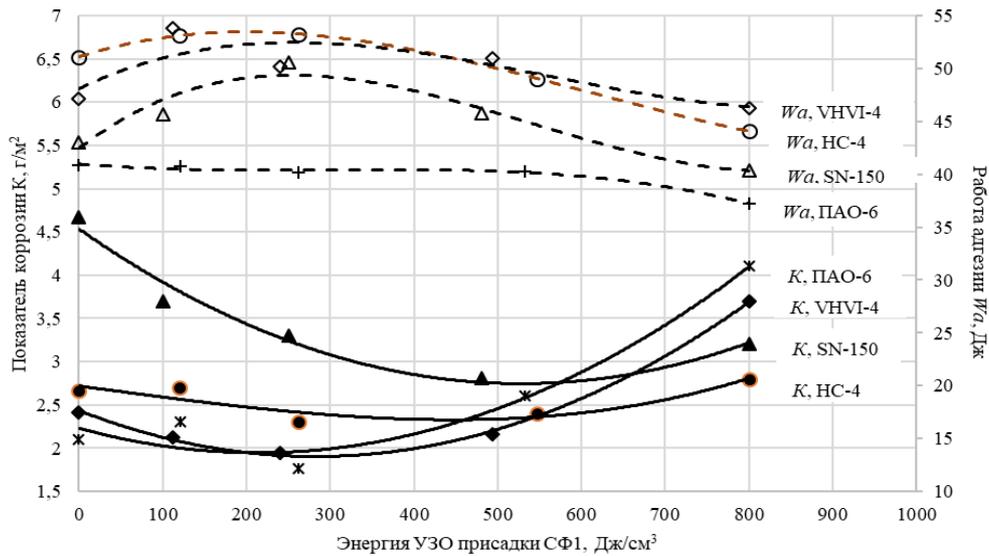
Для оценки влияния базового масла, используемого в качестве растворителя, и энергии УЗО на антикоррозионную активность сульфонатных присадок была определена работа адгезии исследуемых образцов к поверхности стальной пластинки. Работа адгезии ( $W_a$ , Дж) рассчитывалась по уравнению Дюпре–Юнга [29]:  $W_a = \sigma_{г/ж} \cdot (1 + \cos\theta)$ , где  $\sigma_{г/ж}$  – поверхностное натяжение на границе «газ–жидкость» (мН/м);  $\theta$  – краевой угол смачивания.

Поверхностное натяжение определялось при помощи автоматического тензиометра Q2000 при температуре 20 °С с использованием метода Вильгельми. Величина краевого угла смачивания образцами стальной пластинки измерялась при помощи цифрового микроскопа МИКМЕД 5.0 с программным обеспечением для измерения углов с точностью до 0,01°.

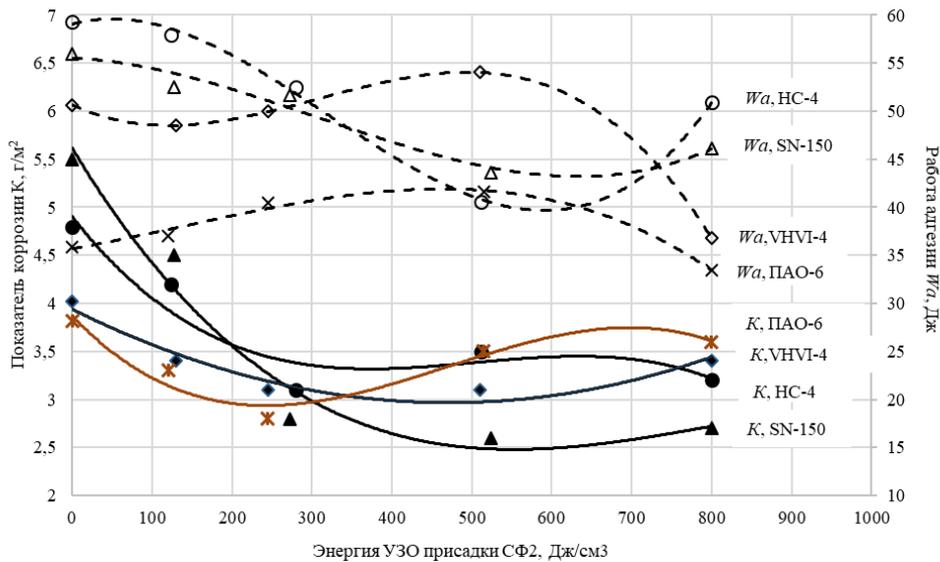
Установлено, что показатель коррозии  $K$  при использовании в качестве растворителя базовых масел снижается в ряду SN-150 > HC-4 > VHVI-4 > ПАО-6 и для низко-, и для высокощелочной сульфонатной присадок. При этом работа адгезии максимальна у образцов с маслом HC-4 и минимальна у образцов с маслом ПАО-6.

<sup>1</sup> ГОСТ 9.054-75. Единая система защиты от коррозии и старения. Консервационные масла, смазки и ингибированные пленкообразующие нефтяные составы. Методы ускоренных испытаний защитной способности. – М., 1976. – 11 с.

Вероятно, это связано с величиной поверхностного натяжения как исходных базовых масел, так и их смесей с сульфонатными присадками. Коэффициент поверхностного натяжения у исходных базовых масел уменьшается в ряду  $SN-150 \approx HC-4 > VHVI-4 > ПАО-6$  (см. таблицу 1). После введения в базовые масла сульфонатных присадок у всех образцов коэффициент поверхностного натяжения увеличивается. При добавлении к базовым маслам  $SN-150$ ,  $HC-4$ ,  $VHVI-4$  и  $ПАО-6$  5% масс. присадки СФ1 поверхностное натяжение увеличилось соответственно на 0,5; 0,6; 0,8 и 1,1 мН/м, а при добавлении присадки СФ2 – соответственно на 0,3; 0,4; 0,6 и 0,9 мН/м. Полученный результат можно объяснить различной растворяющей способностью базовых масел по отношению к сульфонатным присадкам. В отличие от других масел базовое масло ПАО-6 имеет однородную молекулярную структуру, образованную молекулами полиальфаолефинов, и обладает наименьшим коэффициентом поверхностного натяжения и низкой растворяющей способностью по отношению к присадкам. В связи с чем компоненты присадок концентрируются на поверхности раздела фаз.



**Рисунок 1. – Влияния энергии УЗО низкощелочной сульфонатной присадки СФ1 на показатель коррозии (сплошные линии) и величину работы адгезии (штриховые линии) ее смесей в базовых маслах**



**Рисунок 2. – Влияния энергии УЗО высокощелочной сульфонатной присадки СФ2 на показатель коррозии (сплошные линии) и величину работы адгезии (штриховые линии) ее смесей в базовых маслах**

Предполагается, что УЗО сульфонатных присадок приводит к увеличению дисперсности и поверхностной активности содержащихся в них частиц дисперсной фазы. В результате после добавления их в базовое масло происходит формирование более плотного и структурированного защитного слоя на поверхности металла. Данная гипотеза подтверждается результатами изучения влияния УЗО сульфонатных присадок перед введением их в базовые масла на работу адгезии полученных растворов. Так, при УЗО низкощелочной присадки СФ1 с удельной энергией ниже  $500 \text{ Дж/см}^3$  работа адгезии увеличивается, а показатель коррозии стальной пластинки уменьшается. При более высокой энергии УЗО наблюдаются тенденция к снижению работы адгезии присадки СФ1 к стальной пластинке и увеличение ее показателя коррозии. Вероятно, это связано с балансом сил межмолекулярного взаимодействия компонентов присадки между собой и с поверхностью металла. Увеличение энергии УЗО присадки приводит к образованию более прочных связей между ее компонентами, а возможно, и разрыву химических связей, что приводит к снижению их поверхностной активности по отношению к стали.

Важным фактором, влияющим на данный процесс, является также баланс сил межмолекулярного взаимодействия между компонентами присадки и базового масла. В частности, при введении в базовое масло ПАО-6, обладающее самой низкой растворяющей способностью по сравнению с другими маслами, присадки СФ1 с увеличением энергии УЗО минимальный показатель коррозии стальной пластинки наблюдается при энергии УЗО около  $250 \text{ Дж/см}^3$ . При дальнейшем увеличении энергии УЗО значения показателя коррозии стальной пластинки интенсивно растут. При этом работа адгезии снижается незначительно.

В то же время у образца с базовым маслом SN-150, предположительно обладающим наиболее высокой растворяющей способностью по отношению к присадкам, минимум показателя коррозии стальной пластинки наблюдается при энергии УЗО присадки СФ1 около  $500 \text{ Дж/см}^3$ , а максимум работы адгезии при энергии УЗО около  $250 \text{ Дж/см}^3$ . При этом по сравнению с другими базовыми маслами показатель коррозии вначале резко снижается до минимума, а затем плавно увеличивается.

Для растворов в базовых маслах высокощелочной присадки СФ2 с увеличением энергии УЗО прослеживается более сложная зависимость изменения показателя коррозии стальной пластинки. При этом общие тенденции изменения показателя коррозии и работы адгезии, наблюдаемые при УЗО присадки СФ1, сохраняются, т.е. с увеличением значения работы адгезии показатель коррозии стальной пластинки снижается.

Сравнительный анализ полученных результатов показал, что величина работы адгезии присадки СФ2 в маслах SN-150, HC-4 и VHVI-4 выше, чем присадки СФ1. Однако показатель коррозии стальной пластинки при этом тоже выше. По-видимому, это связано с различной антикоррозионной активностью компонентов присадок, их содержанием и распределением в базовом масле. Основным компонентом, определяющим антикоррозионную активность синтетических сульфонатных присадок, являются диалкилбензолсульфокислоты кальция, способные к хемосорбции с поверхностными атомами металла. В силу этого ингибитор действует как донор электронов, а металл – как их акцептор.

Чем выше щелочное число сульфонатной присадки, тем больше содержание карбонатов и гидроксидов кальция в ее единице массы. Соответственно в образце раствора присадки в базовом масле меньше содержание диалкилбензолсульфокислот кальция. При нанесении масла с присадкой на стальную пластинку на ее поверхности адсорбируются как диалкилбензолсульфокислоты кальция, так и микрочастицы карбоната кальция, которые по данным [30] также являются эффективным ингибитором коррозии стали в воде.

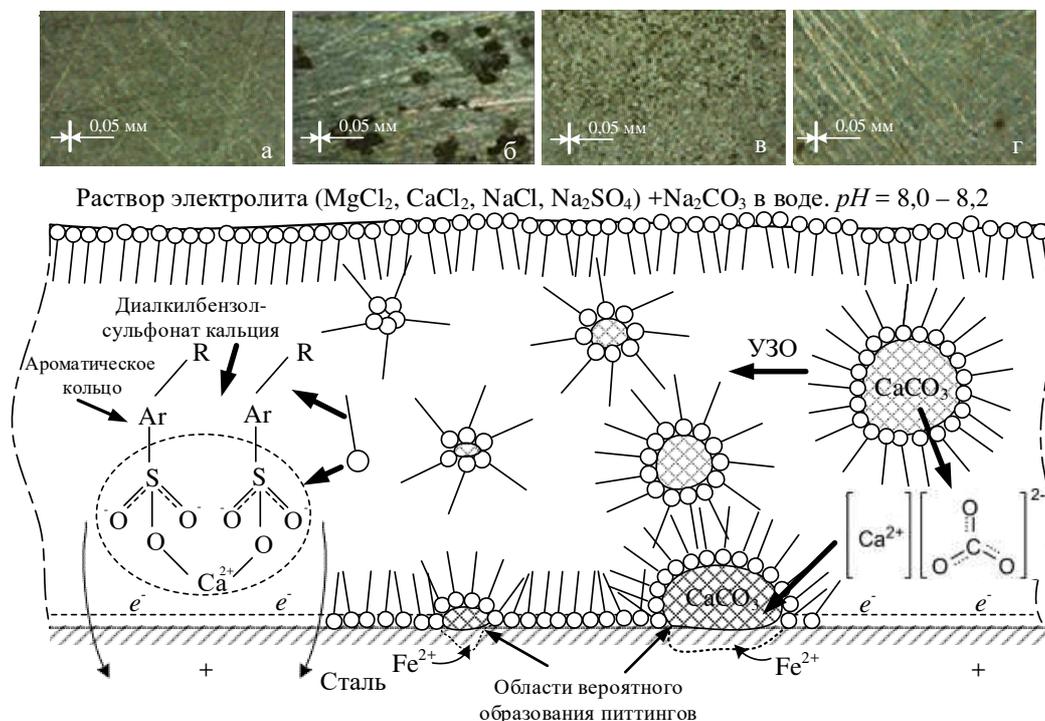
Вероятно, антикоррозионная активность минеральных микрочастиц карбоната и диалкилбензолсульфокислот кальция различны, что приводит к неоднородности образующегося на поверхности металла защитного слоя. При этом коррозия начинается в местах дефектов защитной пленки при достижении определенного электрического потенциала на поверхности металла. Данная гипотеза подтверждается результатами анализа микроструктуры поверхности стальных пластинок после выдерживания их в растворе электролита. На поверхности пластинок отмечено протекание питтинговой коррозии. При этом на пластинках, покрытых раствором высокощелочного сульфоната кальция СФ2 без УЗО, наблюдается наличие крупных питтингов (рисунок 3, б). После УЗО присадки СФ2 размер питтингов на поверхности стали существенно уменьшается (рисунок 3, в). При использовании в качестве ингибитора коррозии низкощелочной сульфонатной присадки СФ1 как до, так и после УЗО на поверхности стальных пластинок наблюдаются единичные следы питтинговой коррозии (рисунок 3, г).

Одной из основных причин протекания питтинговой коррозии является содержание в воде хлорид-ионов. Эти ионы разрушают защитную пассивную пленку на поверхности металла, переводя их в водорастворимые хлориды. Механизм действия ингибиторов коррозии достаточно сложен и имеет электрохимическую природу. Адсорбируясь на поверхности металла ингибитор снижает его отрицательный потенциал, замедляя тем самым процесс коррозии. Активная группа сульфонатных присадок обладает электронодонорными свойствами по отношению к металлу, поэтому сульфонаты относятся к ингибиторам анодного действия.

Карбонат кальция обычно не образует защитной пленки непосредственно на аноде и не относится к ингибиторам анодной коррозии. Он выступает в качестве физического барьера, уменьшая контакт металла с агрессивными веществами и тем самым препятствует коррозии. Растворимость карбоната кальция зависит от pH среды. Она имеет тенденцию осаждаться в щелочных условиях (например, вблизи катода) и растворяться в кислых условиях (например, вблизи анода), т.е. карбонат кальция действует как катодный ингибитор коррозии. Такое поведение может влиять на общий процесс коррозии, но непосредственно не подавляет анодную реакцию

[28; 31]. В некоторых случаях осаждение карбоната кальция происходит преимущественно на катодных участках поверхности металла, где протекают реакции восстановления. При этом отмечается локальное образование защитного слоя, который способен снизить скорость коррозии. Такие процессы наблюдаются при взаимодействии в водной среде бикарбоната кальция с кислородом и гидроксид-ионами. Образующаяся на стали карбонатная пленка всегда содержит в себе оксиды железа [30].

Схематически распределение сульфоната и карбоната кальция на поверхности металла и в масляной пленке и их взаимодействие с поверхностью металла представлено на рисунке 3.



**а** – стальная пластинка до испытания; **б** – стальная пластинка, покрытая раствором высокощелочного сульфоната кальция СФ2 в базовом масле НС-4, после испытания; **в** – стальная пластинка, покрытая раствором высокощелочного сульфоната кальция СФ2 после УЗО в базовом масле НС-4, после испытания; **г** – стальная пластинка, покрытая раствором низкощелочного сульфоната кальция СФ1 в базовом масле НС-4, после испытания

**Рисунок 3. – Фотографии поверхностей стальных пластинок до и после выдерживания в растворе электролита и предполагаемая схема распределения сульфоната и карбоната кальция на поверхности стали и в масляной пленке**

Важным фактором, влияющим на антикоррозионную активность сульфонатных присадок, является характер распределения сульфоната и карбоната кальция на поверхности металла и в масляной пленке. Диалкилбензолсульфонокислоты кальция как основные активные компоненты сульфонатных присадок представляют собой маслорастворимые поверхностно-активные вещества, т.е. состоят из дифильных молекул. При введении в базовое масло эти молекулы устремляются к поверхности раздела фаз, где ориентируются гидрофильной группой в сторону полярной фазы (поверхности металла), а олеофильным углеводородным радикалом – в сторону неполярной фазы (базового масла). Также они устремляются на межфазную границу, обладающую свободной поверхностной энергией. При нанесении раствора присадки на поверхность стальной пластинки этой границей является поверхность раздела фаз «воздух–базовое масло», а после опускания пластинки в раствор электролита – поверхность раздела фаз «водный раствор солей–базовое масло». Присадка в базовое масло вводится в количестве значительно выше критической концентрации мицеллообразования. Следовательно, в масляной фазе будут образовываться обратные мицеллы, диаметр которых по данным [13] около 1,7 нм. Однако, помимо диалкилбензолсульфонокислот кальция, в сульфонатных присадках присутствуют минеральные компоненты. В низкощелочной сульфонатной присадке содержится аморфный гидроксид и карбонат кальция с размером частиц от 2,0 до 10,8 нм, а в высокощелочной карбонатированной присадке – кристаллические модификации карбоната кальция с размером частиц от 33 до 36 нм [13].

Минеральные компоненты сульфонатных присадок представляют собой твердые частицы дисперсной фазы, вокруг которых формируется сольватный слой из молекул диалкилбензолсульфонокислот кальция. В результате образуются обратные мицеллы с твердым ядром. В связи с более низкой седиментационной устойчи-

востью таких мицелл они могут оседать и адсорбироваться на поверхности металла, нарушая однородность защитной пленки из молекул диалкилбензолсульфокислот кальция. Несмотря на наличие ионной связи между ионом кальция и карбонат-ионом, у карбоната кальция дипольные моменты отдельных связей внутри карбонат-иона в значительной степени компенсируются, что приводит к очень слабому или отсутствующему общему дипольному моменту молекулы. Таким образом, карбонат кальция является неполярным веществом и слабо адсорбируется на поверхности металла, что нарушает однородность защитной пленки на ее поверхности, в связи с чем это может потенциально стать причиной образования питтингов на поверхности стали.

Под влиянием УЗО происходит диспергирование ядер, разрушение имеющихся в присадке мицелл, а затем образование новых полидисперсных мицелл меньшего размера. Известно, что увеличение дисперсности частиц приводит к росту их удельной поверхности. Следовательно, для образования вокруг них сольватного слоя требуется большее количество молекул диалкилбензолсульфокислот кальция. При воздействии ультразвука на поверхности частиц карбоната кальция появляются электрические силы, способствующие их притяжению и агрегации друг с другом [32]. Молекулы диалкилбензолсульфокислот кальция препятствуют снижению агрегативной устойчивости частиц карбоната кальция, адсорбируясь на их поверхности. В связи с этим можно ожидать, что после воздействия УЗО на сульфонатную присадку при ее смешивании с базовым маслом будут иметь место диспергирование образующихся мицелл и их коагуляция. Преобладание тех или иных процессов при формировании мицелл, вероятно, связано как с энергией УЗО сульфонатной присадки и ее щелочного числа, так и растворяющей способности базового масла.

**Заключение.** Синтетические диалкилбензолсульфонаты кальция обладают достаточно высокими антикоррозионными свойствами по отношению к низкоуглеродистой стали. С увеличением щелочного числа сульфонатных присадок их защитные свойства снижаются. Ультразвуковая обработка сульфонатных присадок является эффективным способом повышения их антикоррозионной активности в растворах базовых масел. Под воздействием ультразвуковых колебаний происходит диспергирование частиц дисперсной фазы, содержащихся в сульфонатных присадках, сопровождающееся улучшением их антикоррозионных свойств. Выявлена взаимосвязь антикоррозионной активности растворов сульфонатных присадок с величиной работы адгезии к поверхности стальной пластинки и размерами формирующихся мицелл. Чем выше величина работы адгезии к защищаемой поверхности и выше дисперсность присадки, тем выше ее антикоррозионная активность.

Выявлена закономерность изменения антикоррозионной активности и работы адгезии по отношению к поверхности низкоуглеродистой стали в зависимости от величины удельной энергии, переданной образцу сульфонатной присадки ультразвуковыми волнами. Определена оптимальная удельная энергия ультразвуковых волн, при которой антикоррозионная активность сульфонатных присадок максимальна. Изучено влияние вида базовых масел, в которых проводилось растворение сульфонатных присадок, на их антикоррозионную активность. Установлено, что защитные свойства раствора сульфонатных присадок в базовых маслах увеличиваются в ряду SN-150 < HC-4 < VHVI-4 < ПАО-6.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Попова А.А. Методы защиты от коррозии: курс лекций. – СПб.: Лань, 2022. – 272 с.
2. Ингибиторы коррозии (обзор) / Л.С. Козлова, С.В. Сибилева, Д.В. Чесноков и др. // Авиационные материалы и технологии. – 2015. – № 2. – С. 67–75. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-2-67-75
3. Pandian B.R., Mathur G.S. Natural products as corrosion inhibitor for metals in corrosive media (review) // Materials Letters. – 2008. – V. 62. – № 1(15). – P. 113–116. DOI: 10.1016/j.matlet.2007.04.079
4. Tang Z. A review of corrosion inhibitors for rust preventative fluids // Current Opinion in Solid State & Materials Science. – 2019. – 23(4). – P. 20. DOI: 10.1016/j.cossms.2019.06.003
5. Ways to improve the anticorrosive properties of motor oils used in vehicles / Z. Alimova, R. Akhmatjanov, N. Kholikova et al. // E3S Web of Conferences. International Scientific Conference “Construction Mechanics, Hydraulics and Water Resources Engineering” (CONMECHYDRO – 2021). – 2021. – V. 264. – 05004. DOI: 10.1051/e3sconf/202126405004
6. Антикоррозионные свойства сульфонатных присадок / Г. Аннаев, А.А. Ермак, Н.А. Советников и др. // Вестник Полоцкого государственного университета. Серия В, Промышленность. Прикладные науки. – 2024. – № 1(49). – С. 107–111. DOI: 10.52928/2070-1616-2024-49-1-107-111
7. Ghanbarzadeh A., Akbarinezhad E. Sulfonation of base oils as corrosion inhibitor for temporary protection of steel in atmospheric environment // Progress in Organic Coatings. – 2006. – V. 56, № 1. – P. 39–45. DOI: 10.1016/j.porgcoat.2006.01.017
8. Теоретические основы химмотологии / под ред. А.А. Браткова. – М.: Химия, 1985. – 320 с.
9. Шехтер Ю.Н., Крейн С.Э., Калашников В.П. Маслорастворимые сульфонаты (производство и применение). – М.: Гостоптехиздат, 1963. – 127 с.
10. Guidelines on the Use of Traditional Organic Sulfonate Corrosion Inhibitors / S. Fan, Ch. Zhou, L. Tan et al. // Handbook of Research on Corrosion Sciences and Engineering. – 2023. – P. 434–455. DOI:10.4018/978-1-6684-7689-5.ch016
11. Sulfonate additives in lubricating oils / P.Sh. Mammadova, I.D. Kulaliyev, K.A. Salmanova et al. // Azerbaijan Chemical Journal. – 2023. – No. 4. – P. 48–54. DOI: 10.32737/0005-2531-2023-4-48-54
12. Якимова С.М., Песковец А.В., Багдасаров Л.Н. Оценка эффективности работы сульфонатных присадок в смазочных маслах // Мир нефтепродуктов. – 2024. – № 2. – С. 66–70. DOI: 10.32758/2782-3040-2024-0-2-66-70
13. Calcium carbonate phase transformations during the carbonation reaction of calcium heavy alkylbenzene sulfonate overbased nanodetergents preparation / Zh. Chen, Sh. Xiao, F. Chen et al. // Journal of Colloid and Interface Science. – 2011. – 359. – P. 56–67. DOI: 10.1016/j.jcis.2011.03.086

14. Ермак А.А., Фонин М.Ф., Гришин П.Ф. Нефтяные дисперсные системы: учеб. пособие. – Новополоцк: Полоц. гос. ун-т им. Евфросинии Полоцкой, 2023. – 184 с.
15. Recent advances of ultrasound applications in the oil and gas industry / J. Mierez, M. J. Al Tammar, K. M. Alruwaili et al. // *Ultrasonics Sonochemistry*. – 2024. – V. 103. DOI: 10.1016/j.ultsonch.2024.106767
16. Клокова Т.П., Володин Ю.А., Глаголева О.Ф. Влияние ультразвука на коллоидно-дисперсные свойства нефтяных систем // *Химия и технология топлив и масел*. – 2006. – № 1(42). – С. 43–46. DOI: 10.1007/s10553-006-0026-у
17. Прачкин В.Г., Галаяудинов А.Г., Баранов Д.А. Изменение коллоидно-дисперсных свойств нефтяных систем с использованием ультразвукового воздействия // *Нефтепромысловое дело*. – 2015. – № 6. – С. 58–63.
18. Верховых А.А., Вахитова А.К., Елпидинский А.А. Обзор работ по воздействию ультразвука на нефтяные системы // *Вестник технологического университета*. – 2016. – Т. 19, № 8. – С. 37–42.
19. Research on Mechanism and Characteristics of Oil Recovery from Oily Sludge in Ultrasonic Fields. / X. Luo, H. Gong, Z. He et al. // *Journal of Hazardous Materials*. – 2020. – V. 399. – 123137. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2020.123137
20. Recent Advances in Applications of Power Ultrasound for Petroleum Industry / X. Luo, H. Gong, Z. He et al. // *Ultrasonics – Sonochemistry*. – 2021. – V. 70. – 105337. DOI: 10.1016/j.ultsonch.2020.105337
21. Innovations in Oil Processing: Chemical Transformation of Oil Components through Ultrasound Assistance / A.V. Dengaev, M.A. Khelkhal, A.A. Getalov et al. // *Fluids*. – 2023. – V. 4(8). – 108. DOI: 10.3390/fluids8040108
22. Оценка влияния ультразвуковой обработки моторного масла на износ пар трения при длительных износных испытаниях / А.А. Симдянкин, А.М. Давыдкин, М.Н. Слюсарев и др. // *Вестник Мордовского университета*. – 2018. – № 4(28). – С. 583–602. DOI: 10.15507/0236-2910.028.201804.583-602
23. Иванов М.Г., Иванова Д.М., Бурая И.В. Закономерности изменения антикоррозийной активности сульфонатных присадок в полиальфоолефиновом масле под действием ультразвука // *Бутлеровские сообщения*. – 2022. – Т. 72. № 11. – С. 106–113. DOI: 10.37952/ROI-jbc-01/22-72-11-106
24. Цветков О.Н. Поли-А-Олефиновые масла: химия, технология и применение. – М.: Техника: ТУМА ГРУПП, 2006. – 190 с.
25. Вигдорович В.И., Стрельникова К.О. Критерии оценки защитной эффективности ингибиторов коррозии // *Конденсированные среды и межфазные границы*. – 2011. – Т. 13. – № 1. – С. 24–28.
26. Галямов И.И., Галимов М.Р., Андриянов О.П. Моделирование начальной стадии формирования защитного слоя ингибитора коррозии методом молекулярной динамики // *Автоматизация, телемеханизация и связь в нефтяной промышленности*. – 2011. – № 9. – С. 44–45.
27. Шехтер Ю.Н. О механизме действия маслорастворимых ингибиторов коррозии // *Химия и технология топлив и масел*. – 1966. – № 3. – С. 36–40. DOI: 10.1007/bf00729195
28. Брегман Дж.И. Ингибиторы коррозии / пер. с англ. Н.И. Вржосек [и др.]; под ред. проф. Л.И. Антропова. – М.; Л.: Химия [Ленингр. отд-ние], 1966. – 310 с.
29. Люпис К. Химическая термодинамика материалов: [пер. с англ.] / под ред. Н.А. Ватолина, А.Я. Стомахина. – М.: Металлургия, 1989. – 503 с.
30. Коррозионная стойкость оборудования химических производств. Коррозия под действием теплоносителей, хладогентов и рабочих тел / А.М. Сухотин и др.; под ред. А.М. Сухотина, В. М. Беренблит. – Л.: Химия, 1988. – 360 с.
31. Groysman A. Corrosion for Everybody // Springer, Dordrecht. – 2010. – 368 p. DOI: 10.1007/978-90-481-3477-9
32. Synthesis and Surface Modification of Calcium Carbonate Nanoparticles Using Ultrasound Cavitation Technique / N. Shimpi, A. Mali, D. P. Hansora Satyendra Mishra et al. // *Nanoscience and Nanoengineering*. – 2015. – Vol. 3, No. 1. – P. 8–12. DOI: 10.13189/nn.2015.030102

*Поступила 08.01.2026*

## REGULARITIES OF CHANGES IN THE ANTI-CORROSION ACTIVITY OF LOW- AND HIGH-ALKALI SULFONATE ADDITIVES DURING ULTRASONIC TREATMENT IN BASIC OILS OF VARIOUS ORIGIN

**G. ANNAYEV, A. YERMAK**  
(*Euphrosyne Polotskaya State University of Polotsk*)

*The results of the study of the effect of ultrasonic treatment of calcium sulfonate additives on their anticorrosive activity against the surface of low-carbon steel are presented. Ultrasonic treatment of sulfonate additives has been found to be an effective way to increase their anticorrosive activity in base oil solutions. Regularity of change of anticorrosive activity and work of adhesion in relation to surface of low-carbon steel from value of specific energy transferred to sample of sulfonate additive by ultrasonic waves is revealed. The optimal specific energy of ultrasonic waves was determined, at which the anticorrosive activity of sulfonate additives is maximum. Relationship of anticorrosive activity of solutions of sulphonate additives with value of their work of adhesion to surface of steel plate and sizes of forming micelles is revealed. The mechanism of anticorrosive action of sulfonate additives has been clarified. It has been shown, that due to the inhomogeneity of the formed protective film on the surface of steel, the anti-corrosion properties of a high-alkaline sulfonate additive containing a significant amount of calcium carbonate, both before and after sonication, are worse than that of a low-alkaline sulfonate additive.*

**Keywords:** *sulfonate additives, base oils, ultrasonic treatment, adhesion work, anti-corrosion activity.*